

## Фотоиндуцированное уменьшение локальных полей переполаризации в кристаллах ниобата лития

© А.В. Голенищев-Кутузов, В.А. Голенищев-Кутузов, Р.И. Калимуллин, А.А. Потапов

Казанский государственный энергетический университет,  
Казань, Россия

E-mail: aapot@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 12 мая 2010 г.  
В окончательной редакции 2 июля 2010 г.)

Исследованы изменения локальных полей переполаризации  $E_C$  в кристаллах ниобата лития под действием лазерного облучения  $z$ -поверхности. Установлено значительное уменьшение  $E_C$  при одновременном приложении электрического поля навстречу полю спонтанной поляризации и лазерного пучка.

Работа поддержана грантом РФФИ № 08-02-00434-а.

### 1. Введение

В последние годы возник значительный интерес к оксидным сегнетоэлектрикам (ниобат и танталат лития, титанат бария), содержащим периодические доменные структуры (ПДС), которые уже нашли применение в опто- и акустоэлектронике для генерации и преобразования оптических или акустических волн. Было разработано несколько способов формирования ПДС в приповерхностных слоях материалов, основу большинства которых составляет принцип локальной переполаризации первоначально монодоменизированных образцов путем приложения электрических полей с помощью пространственно структурированных электродов. Однако такой способ технологически достаточно сложен и ограничен размерами электродов порядка нескольких микрометров. Более совершенным и в то же время более простым является разработанный в середине 90-х годов XX века лазерный способ формирования ПДС, при котором система периодических электродов заменяется всего двумя электродами для создания однородного электрического поля, дополнительного к полю, сформированному в области облучения периодически пространственно структурированным лазерным пучком [1–3]. Как показали эксперименты [4–8], для ниобата лития (НЛ) уменьшение коэрцитивного поля за счет лазерного облучения достигло  $\Delta E_C \approx 3 \cdot 10^6 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$  независимо от первоначальных значений  $E_C$ , которые значительно различаются для конгруэнтных ( $E_C \sim 20 \cdot 10^6 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ ), стехиометрических ( $E_C \sim (5–10) \cdot 10^6 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ ) и легированных ионами  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  ( $E_C \sim (5–10) \cdot 10^6 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ ) образцов. Для сильно легированных образцов (концентрация достигает  $C \sim 2–3 \text{ mol.}\%$ ) недавно была предложена достаточно убедительная модель уменьшения  $E_C$  [7], основанная на механизме влияния внутренних активных дефектов типа замещения вакансий ионов  $\text{Li}^+$  ионами  $\text{Nb}^{5+}$  (так называемые „antisite defects“  $\text{Nb}^{5+}\text{Li}$ ). При достаточно высокой степени легирования ( $C \geq 2 \text{ mol.}\%$ ) кристаллов НЛ ионы  $\text{Nb}^{5+}$  замещаются неактивными

ионами  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  или  $\text{Er}^{3+}$ , что приближает такие легированные кристаллы НЛ по фоторефрактивным и коэрцитивным полям к стехиометрическому НЛ. Однако, на наш взгляд, до сих пор не получили адекватного объяснения процессы локальной переполаризации под действием лазерного облучения, да и сами результаты и экспериментальные данные значительно различаются. В наибольшей степени указанное выше относится к конгруэнтным образцам НЛ, содержащим примесные ионы железа, меди, хрома порядка 0.01–0.1 mol.%, поскольку именно такие образцы нашли широкое применение в устройствах преобразования сигналов, записи информации. Качественно лазерный механизм образования доменов в таких материалах вследствие локальной переполаризации, обсуждавшийся в работах [4,6,8], можно представить следующим образом. Как известно, лазерное облучение создает возбуждение глубоких донорных центров (ионы  $\text{Fe}^{2+}$ ), электроны которых переходят в зону проводимости, далее перемещаются вследствие дрейфа в поле спонтанной поляризации или под действием фотовольтаического эффекта и поглощаются в неосвещенной области ионами  $\text{Fe}^{3+}$ . В результате процесса пространственного перераспределения фотоиндуцированных носителей заряда возникает поле пространственного заряда (фотоиндуцированное поле  $E_{ph}$ ), которое направлено навстречу полю спонтанной поляризации и вследствие этого приводит к понижению коэрцитивного поля.

Однако недостаточность имевшихся экспериментальных данных стимулировало продолжение наших исследований, результаты которых представлены в настоящей работе.

### 2. Образцы и техника эксперимента

Исследовались первоначально монодоменизированные кристаллы  $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$ , выращенные и обработанные в НИИ „Полус“ (Москва) в виде прямоугольных пластин  $z$ -среза с оптической обработкой граней. Методом термического отжига в атмосфере азота для образцов

Размеры образцов, концентрации ионов железа, соотношения концентраций ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , коэрцитивные поля без оптического облучения ( $I = 0$ ) и при облучении ( $I = I_{\text{max}}$ ), изменение коэрцитивных полей и показателей преломления при облучении

Номер образца	$x \times y \times z$ , mm	$C$ , at/%	$C_{\text{Fe}^{2+}}/C_{\text{Fe}^{3+}}$	$E_C (I = 0)$ , kV/mm	$E_C (I = I_{\text{max}})$ , kV/mm	$\Delta E_C$ , kV/mm	$\delta n$ , $10^{-4}$
1	$5.1 \times 4.2 \times 0.5$	0.01	0.3	21.2	18.4	2.8	3.2
2	$4.9 \times 4.5 \times 0.5$	0.03	0.3	20.5	17.8	2.7	3.2
3	$4.5 \times 4.3 \times 0.5$	0.05	0.3	19.8	17.0	2.8	3.2
4	$4.1 \times 4.2 \times 0.5$	0.08	0.3	19.1	16.1	3.0	3.3
5	$3.9 \times 4.4 \times 0.5$	0.05	0.01	21.1	19.1	2.0	2.8
6	$4.5 \times 4.3 \times 0.5$	0.08	0.03	21.1	18.9	2.2	2.9

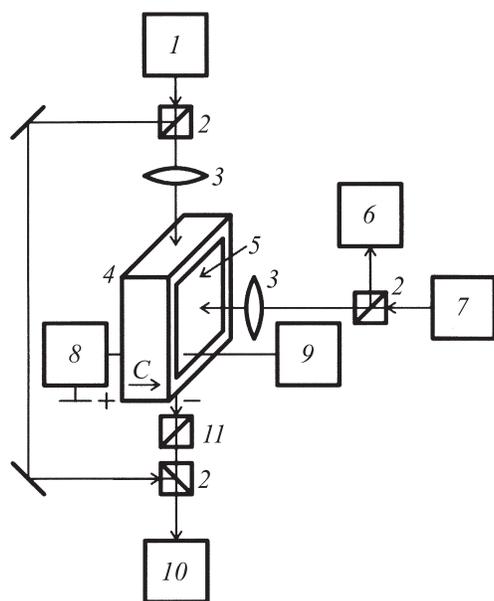
(№ 1–4) создавалось оптимальное для фоторефрактивного эффекта отношение концентраций ионов  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  в пределах 0.25–0.35. Образцы № 5 и 6 подвергались окислительному отжигу при  $600^\circ\text{C}$ . Размеры и общие концентрации ионов железа приведены в таблице. На противоположные торцы образцов, перпендикулярных полярной оси  $z$ , наносились жидкие электроды, к которым прикладывалось регулируемое постоянное напряжение (рис. 1). Оптическое облучение вдоль оси  $z$  создавалось пучком второй гармоники ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) лазера на ИАГ в виде последовательности импульсов с длительностью  $50 \text{ ns}$  и периодичностью  $250 \mu\text{s}$ . Плотность мощности в импульсе с помощью ослабляющих светофильтров варьировалась от  $1 \cdot 10^6$  до  $5 \cdot 10^7 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$  и контролировалась измерителем мощности. Использовалось два

режима облучения. В первом из них облучение создавалось в виде сфокусированного пучка диаметром  $500 \mu\text{m}$ . Во втором случае использовался остросфокусированный пучок диаметром  $50 \mu\text{m}$ , что позволило путем сканирования фокуса пучка вдоль оси  $z$  более подробно изучить временной процесс возникновения доменов. Пространственное распределение интенсивности пучка вдоль оси  $z$  определялось по известным формулам [9] для интенсивности  $I$  в зависимости от конфокального параметра  $B = \pi D_0^2/2\lambda$

$$I(z) = I_0 \left( \frac{2z}{B} \right)^2, \quad z = D(z)B/2D_0,$$

где  $I_0$  — интенсивность пучка в фокусе,  $\lambda$  — длина волны,  $D_0$  — диаметр первоначального пучка,  $z$  — расстояние между  $I_0$  и  $I(z)$ . Распределение  $I(z)$  имело вид пространственного эллипсоида с уменьшением интенсивности вдоль оси  $z$  в 2 раза на расстоянии  $z = 40 \mu\text{m}$  от точки фокуса.

Процесс переполаризации в приложенном в обратном направлении поле с одновременным облучением  $-z$ -поверхности лазерным пучком контролировался по интегральному значению тока, протекающего через электроды. Значение поля  $E_C$  определялось в момент исчезновения тока переполаризации. Образование локальных доменов, индуцированных оптическим облучением, определялось интерферометром Маха–Зенера, состоящим из маломощного He–Ne-лазера 1 и фотодетектора 10 (рис. 10). Была предусмотрена возможность измерения локальных изменений показателя преломления  $\delta n$  вдоль осей  $x$  и  $y$ . Методика измерений включала следующие этапы. Сначала облучение осуществляли с наименьшей мощностью лазерных импульсов в течение времени, достаточного для завершения процесса возрастания фотоиндуцированного поля  $E_{\text{ph}}$ , что определялось интерферометром Маха–Зенера. Затем прикладывалось электрическое поле  $E_S$ , возраставшее до момента завершения переполаризации. После окончания процесса переполаризации поле  $E_S$  выключалось и прекращалось облучение. Обратная переполаризация образцов выполнялась путем приложения поля  $E_S$  в противоположном направлении без оптического облучения. Поле  $E_{\text{ph}}$  стиралось мощным пространственно однородным пучком от



**Рис. 1.** Блок-схема установки для изучения влияния лазерного облучения на коэрцитивные поля, 1 — вспомогательный лазер, 2 — бипризмы, 3 — фокусирующие линзы, 4 — образец, 5 — электроды, 6 — измеритель мощности, 7 — силовой лазер, 8 — измеритель тока, 9 — источник высокого напряжения, 10 — фотодетектор, 11 — компенсатор Берка,  $C$  — направление поля поляризации.

газоразрядной лампы. Далее подобный процесс повторяется с увеличивающейся мощностью лазерного пучка и приложением меньших статических напряжений.

### 3. Основные результаты

3.1. Зависимость коэрцитивного поля от общей концентрации ионов железа и соотношения концентрации ионов  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ . Как уже неоднократно отмечалось ранее, величины коэрцитивных полей в ниобатах лития значительно различаются ( $\Delta E_C$  порядка  $(1-2) \cdot 10^6 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ ), поэтому нами были предварительно определены значения  $E_C$  в исследуемых образцах в отсутствие оптического облучения. С учетом ранее полученных результатов [10] по процессам переполаризации ниобатов лития в электрическом поле мы выдерживали временные интервалы между циклами переполаризации порядка 300 с. Экспериментальные данные, приведенные в таблице, показывают, что уменьшение значений  $E_C$  зависит как от общей концентрации ионов железа, что характерно для образцов № 1–4, так и от отношения концентраций  $C_{Fe^{2+}}/C_{Fe^{3+}}$  (образцы № 5, 6). Таким образом, является несомненным факт влияния концентрации ионов  $Fe^{2+}$  на понижение значения  $E_C$ , что можно объяснить янтеллеровскими особенностями этих ионов. Как известно [11], ниже температуры Кюри ( $T \approx 1200^\circ\text{C}$ ) ниобат лития имеет ромбоэдрическую структуру, относящуюся к пространственной группе  $R3c$ . Ионы  $Li^+$  и  $Nb^{5+}$  расположены внутри слабоискаженного октаэдра кислородных ионов вдоль оси  $z$ . Ионы  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  при низкой концентрации преимущественно замещают ионы  $Li^+$ . Ионы  $Fe^{3+}$  имеют сферическую симметрию и слабое электрон-решеточное взаимодействие. Наоборот, янтеллеровские ионы  $Fe^{2+}$  имеют несферическое электронное зарядовое распределение. Соответствующий большой квадрупольный момент, направленный навстречу полю спонтанной поляризации вдоль оси  $z$ , приводит к деформации кислородного октаэдра. Можно полагать, что в процессе восстановительного отжига в атмосфере гелия при  $T \approx 600^\circ\text{C}$  дополнительно к процессу частичной перезарядки ионов  $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$  происходит уменьшение  $E_C$  в большем объеме вокруг ионов  $Fe^{2+}$ , чем при комнатной температуре. Это состояние затем замораживается при охлаждении образцов. Уменьшение значения  $\Delta E_C$  при лазерном облучении образцов № 5 и 6 с малой концентрацией ионов  $Fe^{2+}$  подтверждает наше предположение о роли примесных ионов железа в понижении коэрцитивных полей и оптическом формировании доменов в ниобате лития.

3.2. Оптически индуцированное уменьшение коэрцитивного поля и возникновение фотоиндуцированных доменов. Уменьшение значений  $E_C$  под действием сфокусированного пучка ( $\varnothing = 500 \mu\text{m}$ ) было изучено на тех же образцах № 1–6. Общей особенностью полученных результа-

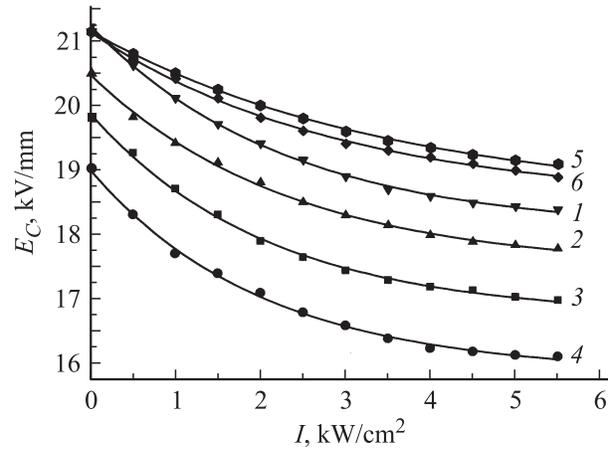
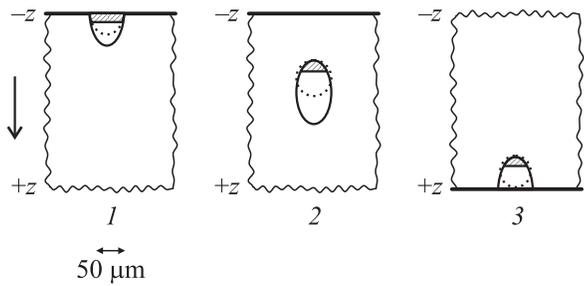


Рис. 2. Уменьшение коэрцитивного поля в зависимости от интенсивности лазерного излучения для образцов № 1–6. 1 —  $E_C(I) = 18.09 + 3.12 \exp(-I/2.27)$ , 2 —  $E_C(I) = 17.50 + 2.96 \exp(-I/2.32)$ , 3 —  $E_C(I) = 16.76 + 3.10 \exp(-I/2.07)$ , 4 —  $E_C(I) = 15.88 + 3.10 \exp(-I/2.03)$ , 5 —  $E_C(I) = 18.54 + 2.59 \exp(-I/3.47)$ , 6 —  $E_C(I) = 18.53 + 2.58 \exp(-I/2.89)$ . Номера кривых соответствуют номерам образцов.

тов, приведенных на рис. 2, является небольшое различие (менее 10%) в предельных значениях оптически индуцированного изменения коэрцитивного поля  $E_C(I=0) - E_C(I=I_{\text{max}}) = \Delta E_C$  для образцов № 1–4. Однако влияние общей концентрации ионов железа и отношения  $C_{Fe^{2+}}/C_{Fe^{3+}}$  проявляется в значительном изменении как в необходимой мощности лазерного облучения, так и времени облучения с ростом  $C_{Fe}$  и отношения  $C_{Fe^{2+}}/C_{Fe^{3+}}$ . В то же время для образцов № 5, 6 наблюдалось существенно меньшее значение  $\Delta E_C$ , что находит объяснение в уменьшении отношения  $C_{Fe^{2+}}/C_{Fe^{3+}}$ . Временной характер изменения  $\Delta E_C$  имеет две фазы. Первая относится к интервалу от начала облучения до образования первичных наноразмерных доменов, что регистрировалось по характерным особенностям тока переполаризации [10]. Как показали наши эксперименты, этот интервал соответствует времени возникновения фотоиндуцированного поля и составляет несколько секунд. Его длительность определяется концентрацией ионов железа. Поскольку первичные нанодомены имеют хаотическое пространственное распределение, их возникновение было невозможно оценить с помощью интерферометрического метода. Вторая, значительно более длительная фаза (200–500 с) относится к процессу полной переполаризации области облучения между плоскостями  $-z$  и  $+z$ . Она характеризуется постепенным упорядочением среди первичных доменов и образованием единой области инвертированной поляризации, что было установлено интерферометрическим методом и по окончании протекания тока переполаризации. Малые изменения максимальных значений  $\Delta E_C$  и  $\delta n$  в интервалах концентраций ионов железа для образцов № 1–4 можно объяснить предельными зна-



**Рис. 3.** Структура первичных сформированных доменов. 1 — при облучении вблизи плоскости  $-z$ , 2 — посредине оси  $z$ , 3 — вблизи плоскости  $+z$ . Сплошная линия ограничивает область облучения, пунктирная — область первичных микродоменов, заштрихованная область — индуцированный макродомен. Все виды сформированных макродоменов одинаковы по структуре и образованы ориентированными вдоль оси  $z$  наноразмерными иглоподобными доменами.

чениями фотоиндуцированных полей  $E_{ph}$ , ограниченных возникновением локальных электрических пробоев при  $E_{ph} \geq 2 \cdot 10^4$  V/mm.

Пространственное расположение фотоиндуцированных доменов изучалось путем облучения кристалла НЛ № 4 остросфокусированным лазерным пучком вдоль оси  $z$  при одновременном приложении поля, т.е. в условиях образования локальной переполаризации. При перемещении плоскости фокуса вдоль оси  $z$  было установлено, что фотоиндуцированная локальная переполаризация первоначально возникает на расстоянии 40–50  $\mu\text{m}$  от центра фокальной плоскости лазерного пучка вдоль оси  $z$ , ближе к  $-z$ -поверхности (рис. 3). Это положение индуцированного домена практически совпадает с областью фотоиндуцированного изменения показателя преломления. При дальнейшем повышении напряженности прикладываемого поля размеры домена незначительно увеличивались в пределах объема пучка с центром в фокальной плоскости. При перемещении остросфокусированного пучка вдоль оси  $z$  было установлено, что первичные микродомены возникают вблизи  $-z$ -поверхности (рис. 3). Процесс образования первичной локальной поляризации имеет такой же временной интервал (порядка 2–3 с), как и процесс возникновения фотоиндуцированного поля, а общее время формирования домена в пределах оптического облучения составило 40–60 с.

Таким образом, можно полагать, что процесс образования первичных наноразмерных пространственно неупорядоченных доменов происходит под суммарным воздействием фотоиндуцированного и внешнего полей. Было установлено, что фотоиндуцированное поле сохраняется достаточно долго (многие часы). Поэтому фотоиндуцированные домены в отличие от индуцированных только электрическим полем доменов устойчивы к внешним воздействиям: нагреву до 400°C или приложению электрических полей. Переполаризация индуцированных доменов в первоначальное состояние происходила толь-

ко при облучении образцов однородным по сечению ультрафиолетовым пучком в приложенном электрическом поле ( $E \geq E_C$ ).

## 4. Заключение

Изучение фотоиндуцированных процессов изменения коэрцитивных полей и формирования доменной структуры в  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$  показало, что в зависимости от общей концентрации ионов железа и отношения  $C_{\text{Fe}^{2+}}/C_{\text{Fe}^{3+}}$  могут уменьшаться значения коэрцитивных полей по сравнению с недопированными конгруэнтными образцами НЛ. Первоначальные инвертированные домены возникают при суммарном воздействии фотоиндуцированного и внешнего полей вблизи  $-z$ -поверхности образцов. Фотоиндуцированные поля значительно уменьшают поля переполаризации почти на  $3 \cdot 10^6$  V  $\cdot$  m $^{-1}$  независимо от первоначальных значений коэрцитивных полей.

## Список литературы

- [1] F. Kahmann, R. Pankrath, R.A. Rupp. *Opt. Commun.* **107**, 6 (1994).
- [2] S. Chao, W. Davis, D.D. Tuschel, R. Nichols, M. Gupta, H.H. Cheng. *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1066 (1995).
- [3] А.В. Голенищев-Кутузов, Р.И. Калимуллин. *ФТТ* **40**, 531 (1998).
- [4] M. Müller, E. Soergel, K. Buse. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1824 (2003).
- [5] V. Dierolf, C. Sandman. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3187 (2004).
- [6] Н.Л. Батанова, А.В. Голенищев-Кутузов, В.А. Голенищев-Кутузов, Р.И. Калимуллин. *ФТТ* **48**, 2017 (2006).
- [7] W. Wang, Y. Kong, H. Liu, Q. Hu, S. Liu, S. Chen. *J. Xu. J. Appl. Phys.* **105**, 043 105 (2009).
- [8] F. Kalkam, H. Eggert, T. Jungk, K. Buse. *J. Appl. Phys.* **102**, 014 104 (2007).
- [9] L. Armstrong, S.E. Neister. *Laser Focus* **18**, 41 (1982).
- [10] H.E. Wang, Y.Y. Zha, S.N. Shu, N.B. Ming. *Appl. Phys. A* **65**, 437 (1997).
- [11] W. Keune, S.K. Date, I. Dezsi, U. Gonsez. *J. Appl. Phys.* **46**, 3914 (1975).